

METHOD FOR MANUFACTURING LATEX POLYMER**Publication number:** JP2001131214**Publication date:** 2001-05-15**Inventor:** CHENG CHIEH-MIN; KMIECIK-LAWRYNOWICZ
GRAZYNA E; CHEN ALLAN K**Applicant:** XEROX CORP**Classification:****- international:** C08F2/22; C08F257/02; C08F265/04; C08F265/06;
C08L51/00; G03G9/08; C08F2/12; C08F257/00;
C08F265/00; C08L51/00; G03G9/08; (IPC1-7):
C08F2/22; C08F4/06; G03G9/087**- european:** C08F2/22; C08F257/02; C08F265/04; C08F265/06;
C08L51/00B; G03G9/08B2B**Application number:** JP20000292111 20000926**Priority number(s):** US19990409690 19990930**Also published as:**

EP1088833 (A1)



US6458501 (B1)



US2002049275 (A1)



EP1088833 (B1)

Report a data error here**Abstract of JP2001131214**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an emulsion coagulated toner which is highly stable against frictional electrification even when placed under high-temperature/high-humidity circumstances.

SOLUTION: This method is provided for preparing an emulsion coagulated toner latex without using a surface active agent. The method includes a process wherein a water-based emulsion of monomers are prepared without using a surface active agent, a process wherein a free-radical initiator is added to at least a part of the emulsion for the initiation of seed polymerization for the formation of a seed polymer, and a process wherein monomers are added to the resultant composition for the completion of polymerization for the formation of a latex polymer. The free-radical initiator bonds to the seed polymer for the formation of ionic hydrophilic terminal groups on the seed polymer.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-131214
(P2001-131214A)

(43) 公開日 平成13年5月15日(2001.5.15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データベース (参考)
C 0 8 F	2/22	C 0 8 F	2/22
	4/06		4/06
G 0 3 G	9/087	G 0 3 G	9/08 3 8 4

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2000-292111(P2000-292111)	(71) 出願人	590000798 ゼロックス コーポレーション XEROX CORPORATION アメリカ合衆国 コネチカット州・スタ ンフォード・ロング リッチ ロード・ 800
(22) 出願日	平成12年9月26日(2000.9.26)	(72) 発明者	チェーミン チヤング アメリカ合衆国 ニューヨーク州 ロチェ スター カードガン スクエア 26
(31) 優先権主張番号	0 9 / 4 0 9 6 9 0	(74) 代理人	100079258 弁理士 吉田 研二 (外2名)
(32) 優先日	平成11年9月30日(1999.9.30)		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ラテックスポリマーの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高温高湿環境中でも摩擦帯電安定性の良好なエマルション凝集トナーを得る。

【解決手段】 エマルション凝集トナーのラテックスを、界面活性剤を用いずに調製する。この製法は、界面活性剤を用いずにモノマー類の水性エマルションを調製する工程と、エマルションの少なくとも一部に遊離基開始剤を加え、種重合を開始して種ポリマーを生成する工程と、この組成物にモノマーを追加して重合を完了し、ラテックスポリマーを生成する工程とを含むものである。遊離基開始剤は、種ポリマーに結合して種ポリマー上にイオン性、親水性末端基を形成するものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ラテックスポリマーの製造方法であって、前記製造方法は、(i) 界面活性剤を用いずにモノマー類の水性エマルジョンを調製する工程と、(ii) 前記エマルジョンの少なくとも一部に遊離開始剤を加え、重合を開始して種ポリマーを生成する工程であって、前記遊離開始剤が前記種ポリマーに結合し、種ポリマー上にイオン性、親水性末端基を形成する工程と、(iii) 工程(ii)で生成した組成物にモノマーを追加して乳化重合を完了し、ラテックスポリマーを生成する工程と、を含むことを特徴とする製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、界面活性剤を用いない乳化重合法と、界面活性剤を用いない乳化重合によってラテックスを生成する、エマルジョン凝集トナーの調製法に関するものである。前述のトナーは、画像形成法、特に、一般に高いトナー転写効率を必要とする電子写真法、例えばクリナーの新しい型設計の装置や、優れた解像度、SN比、画像均一性を備えた高品質のカラー画像が得られるよう設計された装置などに特に有用である。

【0002】

【従来の技術】当該技術においては、乳化重合により生成したラテックスポリマーを着色料とを凝集させてトナーとする方法が知られている。例えば、本件に引用して援用する、米国特許第5,853,943号は、先に種ポリマーを生成する、ラテックスの調製法である。より詳細には、米国特許第5,853,943号では、次の工程を含む製法を述べている。(i) 反応器に、水とジスルホン酸界面活性剤(類)とを含む液状の始発組成物を入れる工程。(ii) モノマー類と、連鎖移動剤と、工程(i)の組成物と、必要に応じて添加する、望ましくは開始剤と、の重合試薬類の乳化を含む、予備反応モノマー乳化を行う工程。このとき、乳化は低い温度、例えば約5〜約40℃で行う。(iii) (a) (ii)で調製したモノマーエマルジョンの約0.5〜約50重量%、望ましくは約3〜約25重量%のモノマーエマルジョン部分と、(b) ラテックスポリマーの調製に用いる全開始剤の約0.5〜約100重量%、望ましくは約3〜約100重量%の遊離開始剤とを含む混合物を、約35〜約125℃の温度で水性乳化重合して、種粒子ラテックスを調製する工程。このとき、遊離開始剤とモノマーとの反応により、界面活性剤によって粒子が安定化したラテックス樹脂から成る、種ラテックスが生成する。(iv) 生成した種粒子を、約35〜約125℃の温度に加熱し、(ii)で調製したモノマーエマルジョンの約50〜約99.5重量%、望ましくは約75〜約97重量%の、残りのモノマーエマルジョンと、必要に応じて、ラテックスポリマーの調製に用いる全開始剤の約0〜約

99.5重量%、望ましくは約0〜約97重量%の遊離開始剤とを加える工程。(v) 上記の反応器中の内容物を、約35〜約125℃の温度で、ラテックスポリマーの生成に効果的な時間、例えば約0.5〜約8時間、望ましくは約1.5〜約6時間保持した後、放冷する工程。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】既知の乳化重合法では、乳化重合の間エマルジョンを安定化するために界面活性剤(すなわち乳化剤)を用いる。乳化重合過程の安定化には適切な界面活性剤の存在が重要であるが、乳化重合工程において有用な界面活性剤が、最終的なトナーの品質や加工に悪影響を及ぼす場合がある。つまり、界面活性剤があることによって、フィルターの目詰まりや、過度に分散した粒子、分解されにくいエマルジョン、あるいは最終的なトナーが相対湿度に影響され易い、低い摩擦帯電、誘電損失、エージング、トナーの流れが悪いなどの望ましくない性状となるといった問題を生じるおそれがある。

【0004】最近のエマルジョン凝集法には、摩擦帯電が環境変化に非常に影響され易いという欠点がある。特に、高温、高湿度環境中で摩擦帯電の低下が見られる。これより、粒子表面に界面活性剤が存在しないようにすることによって、高い相対湿度におけるエマルジョン凝集トナー粒子の摩擦帯電を制御できると考えられる。また、粒子上に界面活性剤があるため、相対湿度が高いとトナー粒子と被印刷体との接着性が悪いという欠点もある。

【0005】これらのことから、有用な摩擦帯電特性とするには、エマルジョン凝集乳化重合過程で使った界面活性剤を、洗浄によって粒子から除去しなければならない。しかし、乳化重合に用いる界面活性剤は、カルボン酸と水素結合錯体を形成することが知られ、このため特にアクリル酸を含む粒子表面からの除去は困難である。更に、界面活性剤の除去は平衡過程であり、コストを抑えるには促進の必要があるため、エマルジョン凝集粒子からのこのような界面活性剤の除去は、しばしば非常に煩雑で、資源を浪費するものである。

【0006】故に、界面活性剤を必要としない、あるいは最小限とした製法が求められている。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、界面活性剤を加える必要のない乳化重合法による、ラテックスポリマーの調製法に関するものである。この方法により、特に高温高湿度環境中でも摩擦帯電安定性の良好なエマルジョン凝集トナーが得られる。更に、ラテックス粒子に界面活性剤が残っていないため、トナーの摩擦帯電が環境変化に影響されない。更にまた、本発明の方法により、固体負荷の高い、例えば40重量%以上である界面活性剤を含まないエマルジョンを得ることができる。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の製法は、界面活性剤を用いない、モノマー類の水性エマルジョンの調製を含むものである。より詳細には、イオン性、非イオン性いずれの界面活性剤も使用しない、エマルジョンの生成には、一般にモノマーを水に加えて攪拌する。

【0009】エマルジョンが生成したら、次にエマルジョンの少なくとも一部に遊離基開始剤を加えて重合を開始する。この工程における開始剤は、種ポリマーに結合してポリマー上にイオン性、親水性の末端基を形成する、遊離基開始剤である。

【0010】種粒子の生成後、この組成物にモノマーを追加して重合を完了し、ラテックスポリマーを生成する。重合の後に加えるモノマーは、モノマーエマルジョンの形状であっても、あるいはそうでなくても良い。この工程の間に、開始剤を追加しても良い。加える場合、この開始剤は遊離基開始剤であることが望ましい。ポリマーに結合してポリマー上にイオン性、親水性末端基を形成する遊離基開始剤であっても良いが、必ずしもそうである必要はない。

【0011】ラテックスポリマーが生成したら、望ましくは着色料分散液の形状である着色料と、このラテックスとを凝集させて凝集体粒子とし、次にこれを合体又は融合させてトナー粒子を生成する。

【0012】ラテックスの生成において、この組成物にはいかなる界面活性剤も加える必要はない。しかし、着色料分散液中に界面活性剤が含まれていたり、また界面活性剤を加えることがあるため、ラテックスポリマーの生成に界面活性剤を用いなくとも、生成するトナー中に界面活性剤が存在することがある。しかし、ラテックスポリマーの生成に界面活性剤を用いないエマルジョン凝集法ならば、界面活性剤のより少ないトナーが得られる。つまり、典型的なトナー中の界面活性剤の大部分は、着色料分散液よりもラテックスに由来するため、エマルジョン凝集トナーで界面活性剤を含まないラテックスを用いると、通常85%以上の界面活性剤を減らすことができる。このようなエマルジョン凝集トナー粒子は、最大の摩擦帯電レベルとするために洗浄が必要であっても、界面活性剤を含むラテックスより非常に少なくて済む。

【0013】本発明のラテックスポリマーの生成には1種以上のモノマーを使用する。適当であればどのようなモノマーも使用できる。本発明の界面活性剤を用いない製法に特に有用なモノマー類は、アクリル酸及びメタクリル酸エステル類、スチレン、脂肪族のビニルエステル類、エチレン性不飽和カルボン酸類、既知の架橋剤などであるが、これらに限るものではない。適当なエチレン性不飽和カルボン酸は、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、アクリル酸2-カルボキシエチル(βCEA)等である。望ましくは2種以

上のモノマーを使用する。より詳細には、スチレン、アクリル酸n-ブチル、及び/又はβCEAを含むモノマー類が望ましい。

【0014】モノマー類を水と混合してエマルジョンとする。乳化は一般に、約5〜約40℃の温度で行うが、より高い温度でもエマルジョンは生成する。エマルジョンを生成するため、通常この混合物を、例えば100rpm以上、望ましくは400rpm以上で、界面活性剤を用いずにエマルジョンを生成するのに十分な時間攪拌する。混合物の攪拌速度が高いと、一般にエマルジョンの生成に要する時間は短い。また、十分長く攪拌を続けるならば、攪拌速度は100rpm以下でも良い。

【0015】更に、生成するポリマーの分子量を調整するため、モノマーエマルジョンに連鎖移動剤を加えることが望ましい。本発明で用いる連鎖移動剤としては、ドデカンチオール、ブタンチオール、3-メルカプトプロピオン酸イソオクチル(IOMP)、2-メルチル-5-ヒエリチルチオフェノール、四氯化炭素、四氯化炭素等が挙げられるが、これらに限るものではない。連鎖移動剤は効果的な量、例えばモノマーエマルジョン中のモノマーの約0.1〜約10重量%を用いる。

【0016】このモノマーエマルジョンを、ラテックスポリマーの生成に用いる。本発明の実施の形態では、ラテックスポリマーの生成に使用するモノマーの全量がモノマーエマルジョンに含まれている。この場合、モノマーエマルジョンの一部だけを遊離基開始剤と混合して種ポリマーを生成する。あるいは、種ポリマーの生成に使用する分のモノマーだけが、モノマーエマルジョンに含まれる。この場合、モノマーエマルジョンの全量を遊離基開始剤と混合して、種ポリマーを生成する。

【0017】種ポリマーの生成に用いるモノマー部分は通常、ラテックスポリマーの調製に用いるモノマーの全量の約0.5〜約50重量%である。望ましくは、種ポリマーの生成に用いるモノマーの量は、ラテックスポリマーの生成に用いるモノマーの全量の約3〜25重量%である。

【0018】モノマーエマルジョンの少なくとも一部と混合して種ポリマーを生成する重合開始剤は、ポリマーに結合してポリマー上にイオン性、親水性末端基を形成する遊離基開始剤である。このイオン性、親水性末端基がポリマー上にあることによってラテックスが安定化される。この安定性は、あるラテックス粒子上の荷電基と、他の粒子上の荷電基との間の静電斥力によるものである。適当な開始剤としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カルウム、過硫酸ナトリウム、過亜硫酸アンモニウム、過亜硫酸カルウム、過亜硫酸ナトリウム、重硫酸アンモニウム、重硫酸ナトリウム、1,1'-アゾビス(1-メルチルプロピルニトリル-3-スルホン酸ナトリウム)、4,4'-アゾビス(4-シアノ苄草酸)などが挙げられるが、これらに限るものではない。望ましい調

開始剤は、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等の、過硫酸開始剤である。開始剤は通常、水溶液として加える。

【0019】ラテックスポリマーの生成に用いる開始剤の量は通常、重合すべきモノマー約0.1〜約10重量%である。ラテックスポリマーの調製に用いる開始剤の全量の5〜100重量%、望ましくは30〜100重量%を、重合段階で加える。

【0020】種ポリマーの生成では、通常約35〜約125℃の温度で乳化重合を行う。系の安定性を保つため、開始剤は一般に、ごくゆっくりとエマルジョンに加える。例えば、望ましくは5分以上、更に望ましくは10分以上かけて開始剤を加える。

【0021】次に、種ポリマーにモノマーを追加して重合を完了する。この乳化重合は通常約35〜約125℃の温度で行う。追加のモノマーは一般に、効果的な時間、例えば0.5〜10時間、望ましくは2〜6時間かけてこの組成物に加える。追加モノマーはモノマーエマルジョンの形状でも良い。つまり、このモノマーは、種ポリマーの生成に一部を使用した、モノマーエマルジョンの残りである。

【0022】更に、種重合の後に、追加の開始剤を加えても良い。この反応段階で開始剤を追加する場合、開始剤は、種ポリマーの生成に用いたのと同じ種類でも、あるいはそうでなくとも良い。しかしいずれも、開始剤は遊離基開始剤であることが望ましい。製法のこの工程で有用な開始剤は、前述の開始剤類の他、過酸化水素、*tert*-ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、*p*-メタンヒドロペルオキシド、過酸化ベンゾイル、*tert*-ブチルペルオキシド、クミルペルオキシド、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2,2'-アゾビスイソブチルアミド二水和物、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩などが挙げられるが、これらに限るものではない。

【0023】本発明の製法で生成されるラテックスポリマーの具体例としては、ポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(メタクリル酸メチル-ブタジエン)、ポリ(メタクリル酸プロピル-ブタジエン)、ポリ(メタクリル酸ブチル-ブタジエン)、ポリ(メタクリル酸メチル-ブタジエン)、ポリ(メタクリル酸エチル-ブタジエン)、ポリ(メタクリル酸プロピル-ブタジエン)、ポリ(メタクリル酸ブチル-ブタジエン)、ポリ(スチレン-イソブレン)、ポリ(メチルスチレン-イソブレン)、ポリ(メタクリル酸メチル-イソブレン)、ポリ(メタクリル酸エチル-イソブレン)、ポリ(メタクリル酸プロピル-

イソブレン)、ポリ(メタクリル酸ブチル-イソブレン)、ポリ(メタクリル酸メチル-イソブレン)、ポリ(メタクリル酸エチル-イソブレン)、ポリ(メタクリル酸プロピル-イソブレン)、ポリ(メタクリル酸ブチル-イソブレン)、ポリ(スチレン-メタクリル酸ブチル)、ポリ(スチレン-メタクリル酸メチル)、ポリ(スチレン-メタクリル酸ブチル-メタクリル酸)、ポリ(スチレン-ブタジエン-メタクリル酸)、ポリ(スチレン-イソブレン-メタクリル酸)、ポリ(スチレン-メタクリル酸ブチル-メタクリル酸)、ポリ(メタクリル酸ブチル-メタクリル酸)、ポリ(メタクリル酸ブチル-メタクリル酸)、ポリ(メタクリル酸ブチル-メタクリル酸)、ポリ(メタクリル酸ブチル-メタクリル酸)、等の既知のポリマー類が挙げられるが、これらに限るものではない。

【0024】実施の形態において、本発明は次のような工程を含むトナー調製法に関するものである。着色料、望ましくは着色料分散液、更に望ましくはカーボンブラック、フタロシアニン、キナリドン、又はロダミン(RHODAMINE)B(登録商標)などの顔料を含むものを、本件に述べるような方法で調製したラテックスポリマーと、必要に応じて凝集剤及び/又は電荷添加剤と混合する工程と、得られた綿状の混合物をラテックスポリマーのT_gより低い温度、望ましくはラテックスポリマーのT_gより約25〜約1℃低い温度で、効果的な時間、例えば0.5〜約2時間加熱して、トナー大の凝集体を生成する工程と、次に、凝集体懸濁液を、ラテックスポリマーのT_g又はそれより高い温度、例えば約60〜約120℃に加熱して合体又は融合させ、トナー粒子とする工程と、ろ過などによりトナー生成物を取り出し、次に必要に応じてトナー粒子を洗浄し、更にオーブン、流動床乾燥器、凍結乾燥器、スプレー乾燥器などで乾燥する工程。

【0025】ラテックスポリマーは通常、トナー組成物中に様々な効果的な量、例えばトナーの約75〜約98重量%含まれる。本発明の製法に適したラテックスポリマーの大きさは、例えば、フルックヘンツナノサイズ粒子分析計で測定した体積平均粒径で、約0.05〜約1μmである。実施の形態では、これ以外の大さきや効果的な量のラテックスポリマーを用いることもできる。

【0026】着色料は、顔料、染料、顔料と染料との混合物などである。一般に着色料はトナー中に効果的な量、例えばトナーの約1〜約15重量%、望ましくは約3〜約10重量%含まれる。

【0027】本発明の製法で使用する、顔料などの着色料の具体例としては、リーガル(REGAL) 330(登録商標)などのカーボンブラック、モベイ(Mobay) マグネタイト、MOS029(登録商標)、MOS060(登録商標)；コロムビアン(Columbian) マグネタイト、マビコブラックス(MAP

ICO BLACKS) (登録商標) 及び表面処理マグネタイト; ファイザー (Pfizer) マグネタイト、CB4799 (登録商標)、CB5300 (登録商標)、CB5600 (登録商標)、MCX6369 (登録商標); バイエル (Bayer) マグネタイト、バイフェロックス (BAYFERROX) 8600 (登録商標)、8610 (登録商標); ノーザン ピグメント (Northern Pigments) マグネタイト、NP-604 (登録商標)、NP-608 (登録商標); マグノックス (MagnaX) マグネタイト、TMB-100 (登録商標)、又は TMB-104 (登録商標) などのマグネタイト類、等が挙げられるが、これに限るものではない。シアン、マゼンタ、黄、赤、緑、茶、青及び/又はこれらの混合物などの着色顔料や染料も使用できる。通常、シアン、マゼンタ、又は黄色の顔料若しくは染料、あるいはそれらの混合物を用いる。

【0028】顔料の特定例としては、フタロシアニン、ポール・ウーリッヒ社 (Paul Uhlich & Company, Inc.) 製の、ヘリオゲン (HELIOGEN) ブルー L6900 (登録商標)、D6840 (登録商標)、D7080 (登録商標)、D7020 (登録商標)、パイラム (PYLAM) オイルブルー (登録商標)、パイラム オイル イエロー (登録商標)、ビグメントブルー 1 (登録商標); オンタリオ州トロント、ドミニオン・カラー社 (Dominion Color Corporation, Ltd.) 製の、ビグメント バイオレット 1 (登録商標)、ビグメント レッド 48 (登録商標)、レモン クローム イエロー DCC1026 (登録商標)、E. D. トルジエン レッド (登録商標)、ボン レッド C (登録商標); ヘキスト (Hoechst) 製の、ノバペーム (NOVAPERM) イエロー FGL (登録商標)、ホスタパー (HOSTAPERM) ピンク E (登録商標); E. I. デュポン・ド・ヌメール社 (E. I. du Pont de Nemours & Company) 製の、チンカシア (CINQUASIA) マゼンタ (登録商標)、等が挙げられるが、これに限るものではない。マゼンタの例としては、2,9-ジメチル置換キナクリドン、カラーインデックスに C160710、CI ディスパーズ レッド 15 と記載されているアントラキノン染料、カラーインデックスに C126050、CI ソルベント レッド 19 と記載されているジアゾ染料などが挙げられる。シアンの具体的な例は、銅=テトラ (オクタデシルホアンミド) フタロシアニン、カラーインデックスに C174160、CI ビグメント ブルーと記されている x-銅フタロシアニン顔料、カラーインデックスに C169810、スペシャル ブルー X-2137 と記載されているアントラトレン (Anthrathren

e) ブルー等であり、黄色の具体例は、ジアリールヒイエロー、3,3'-ジクロロベンジジシアセトアセトアニリド、カラーインデックスに C112700、CI ソルベント イエロー 16 と記載されているモノアゾ顔料、カラーインデックスに フォロン (Foron) イエロー SE/GLN、CI ディスパーズ イエロー 33 と記載されているニトロフェニルアミンシルホアンミド、2,5-ジメトキシ-4-スルホアニリドフェニルアゾ-4'-クロロ-2,5-ジメトキシアセトアセトアニリド、バーマネント イエロー FGL などである。マヒコブラック (登録商標) とシアン成分との混合物などの着色マグネタイトも、本発明の製法の顔料として使用できる。

【0029】凝集剤は効果的な量、例えばトナーの約 0.01~約 10 重量%を用いる。使用する凝集剤としては、ポリ塩化アルミニウム (PAC)、(ジアルキル)フェニルアルキルアンモニウム=クロリド、ラウリルトリメチルアンモニウム=クロリド、(アルキルベンジル)メチルアンモニウム=クロリド、(アルキル) (ベンジル)ジメチルアンモニウム=プロミド、塩化ベンザルコニウム、セチルピリジニウム=プロミド、C12、C15、C17トリメチルアンモニウム=プロミド類、4級化ポリオキシエチレンアルキルアミン類のハロゲン化物塩、デシルベンジルトリエチルアンモニウム=クロリド、アルカリル・ケミカル社 (Alkali Chemical Company) より入手可能な、ミラポール (MIRAPOL) (登録商標) 及びアルカクワット (ALKAQUAT) (登録商標)、花王化学 (Kao Chemicals) より入手可能なサニゾール (SANIZOL) (登録商標) (塩化ベンザルコニウム)、等が挙げられるが、これに限るものではない。

【0030】電荷増加剤も適当な効果的な量、例えばトナーの 0.1~5 重量%を使用する。適当な電荷増加剤としては、アルキルピリジニウムハロゲン化物類、重硫酸塩類、ジステアリルジメチルアンモニウム=メチル硫酸電荷増加剤を用いたトナーについて述べている。米国特許第 3,944,493 号、米国特許第 4,007,293 号、米国特許第 4,079,014 号、米国特許第 4,394,430 号、米国特許第 4,560,635 号 (その内容は全て本件に引用して援用する) の電荷調整剤類、アルミニウム錯体のような陰電荷増強剤、等が挙げられるが、これに限るものではない。

【0031】次の実施例は、本発明の特定の実施の形態を示すものである。当業者には、特定の特性を持つ生成物とするために、必要に応じて適当な試薬、成分比/濃度とすることは理解されよう。特に記載のない限り、部及び%は全て重量比である。

【0032】

【実施例】実施例 1.

界面活性剤を含まないラテックスの合成 (1)

1. 5%の過硫酸アンモニウム開始剤を使用し、界面活性剤を用いない乳化重合法により、組成比75:25:6の、スチレン/アクリル酸n-ブチル/BCEA共重合体を含む、界面活性剤を含まないラテックス(CMC 28442-4-7)を合成した。

【0033】250rpmに設定した攪拌器(4枚羽のスチール製プロペラ)を取り付け、ジャケットで覆った2リットルのガラス製フラスコ中で、519gの脱イオン水を、温度を80℃に上げて30分間脱気した。モノマー混合物(405gのスチレンと、135gのアクリル酸n-ブチルと、32.4gのアクリル酸2-カルボキシエチル(BCEA)と、連鎖移動剤である7.12gの1-ドデカンチオール)と251gの脱イオン水とを、10,000rpmで6分間、室温でホモジナイズし、モノマーエマルションを調製した。このモノマーエマルションから、種粒子用に41gを取ってフラスコに入れ、400rpmで10分間攪拌した。8.1gの過硫酸アンモニウムを40gの脱イオン水に溶かして調製した開始剤溶液を、20分以上かけて添加した。更に20分間攪拌を続け、種粒子を生成させた。残りのモノマーエマルションを180分以上かけてフラスコに加えた。モノマー添加後、この組成物を80℃で120分間加熱し、放冷した。反応の間、反応系には窒素気流を流し、脱酸素化した。

【0034】平均粒径293nm、固体含量4.2%のラテックスが得られた。このラテックスのMwは33,000、中央Tgは54℃であった。このラテックスは非常に安定で、殆ど沈降物がなかった。このラテックスを2週間静置した後も沈降物は見られなかった。3120Gの力で50秒間遠心分離にかけたところ、沈降物の量はラテックスの0.6%であった。

【0035】実施例2。

界面活性剤を含まないラテックスの合成 (2)

1. 5%の過硫酸アンモニウム開始剤を使用し、界面活性剤を用いない乳化重合法により、組成比80:20:3の、スチレン/アクリル酸n-ブチル/BCEA共重合体を含む、界面活性剤を含まないラテックス(CMC 28442-4-2)を合成した。

【0036】250rpmに設定した攪拌器(4枚羽のスチール製プロペラ)を取り付け、ジャケットで覆った2リットルのガラス製フラスコ中で、519gの脱イオン水を、温度を80℃に上げて30分間脱気した。モノマー混合物(432gのスチレンと、108gのアクリル酸n-ブチルと、16.2gのアクリル酸2-カルボキシエチル(BCEA)と、5.4gの1-ドデカンチオール)と251gの脱イオン水とを、400rpmで10分間、室温でホモジナイズし、モノマーエマルションを調製した。このモノマーエマルションから、種粒子用に41gを取ってフラスコに入れ、400rpmで1

0分間攪拌した。8.1gの過硫酸アンモニウムを40gの脱イオン水に溶かして調製した開始剤溶液を、20分以上かけて添加した。更に20分間攪拌を続け、種粒子を生成させた。残りのモノマーエマルションを180分以上かけてフラスコに加えた。モノマー添加後、この組成物を80℃で120分間加熱し、放冷した。反応の間、反応系には窒素気流を流し、脱酸素化した。

【0037】平均粒径612nm、固体含量4.2%のラテックスが得られた。このラテックスのMwは48,600、中央Tgは64℃であった。このラテックスは非常に安定で、殆ど沈降物がなかった。このラテックスを2週間静置した後も沈降物は見られなかった。3120Gの力で50秒間遠心分離にかけたところ、沈降物の量はラテックスの0.5%であった。

【0038】実施例3。

界面活性剤を含まないラテックスの合成 (3)

1. 5%の過硫酸アンモニウム開始剤を使用し、界面活性剤を用いない乳化重合法により、組成比80:20:3の、スチレン/アクリル酸n-ブチル/BCEA共重合体を含む、界面活性剤を含まないラテックス(CMC 28442-5-1)を合成した。

【0039】250rpmに設定した攪拌器(4枚羽のスチール製プロペラ)を取り付け、ジャケットで覆った2リットルのガラス製フラスコ中で、770gの脱イオン水を、温度を80℃に上げて30分間脱気した。432gのスチレンと、108gのアクリル酸n-ブチルと、16.2gのアクリル酸2-カルボキシエチル(BCEA)と、5.4gの1-ドデカンチオールとを室温で混合してモノマー混合物を調製した。このモノマー混合物から、種粒子用に5.4gを取ってフラスコに入れ、400rpmで10分間攪拌してエマルションとした。8.1gの過硫酸アンモニウムを40gの脱イオン水に溶かして調製した開始剤溶液を、7分以上かけて添加した。更に20分間攪拌を続け、種粒子を生成させた。残りのモノマー混合物を180分以上かけてフラスコに加えた。モノマー添加後、この組成物を80℃で120分間加熱し、放冷した。反応の間、反応系には窒素気流を流し、脱酸素化した。

【0040】平均粒径176nm、固体含量4.2%のラテックスが得られた。このラテックスのMwは36,000、中央Tgは63℃であった。このラテックスは非常に安定で、殆ど沈降物がなかった。このラテックスを2週間静置した後も沈降物は見られなかった。3120Gの力で50秒間遠心分離にかけたところ、沈降物の量はラテックスの0.1%であった。

【0041】実施例4。

界面活性剤を含まないラテックスの合成 (4)

1. 5%の過硫酸アンモニウム開始剤を使用し、界面活性剤を用いない乳化重合法により、組成比80:20:1.5の、スチレン/アクリル酸n-ブチル/アクリル

酸共重合体を含む、界面活性剤を含まないラテックス (CMC 28442-60) を合成した。

【0042】250 rpm に設定した攪拌器 (4 枚羽のスチール製プロペラ) を取り付け、ジャケットで覆った 2 リットルのガラス製フラスコ中で、770 g の脱イオン水、温度を 80℃ に上げて 30 分間脱気した。4.32 g のスチレンと、108 g のアクリル酸 n-ブチルと、8.1 g のアクリル酸と、5.4 g の 1-ドデカンチオールとを室温で混合して、モノマー混合物を調製した。このモノマー混合物から、種粒子用に 5.4 g を取ってフラスコに加え、400 rpm で 10 分間攪拌してエマルジョンとした。8.1 g の過硫酸アンモニウムを 40 g の脱イオン水に溶かして調製した開始剤溶液を、8 分以上かけて添加した。更に 20 分間攪拌を続け、種粒子を生成させた。残りのモノマー混合物を 180 分以上かけてフラスコに加えた。モノマー添加後、この組成物を 80℃ で 120 分間加熱し、放冷した。反応の間、反応系には窒素気流を流し、脱酸素化した。

【0043】平均粒径 174 nm、固体含量 4.2% のラテックスが得られた。このラテックスの Mw は 26,000、中央 T_g は 61℃ であった。このラテックスは非常に安定で、殆ど沈降物がなかった。このラテックスを 2 週間静置した後も沈降物は見られなかった。3120 G の力で 50 秒間遠心分離にかけたところ、沈降物の量はラテックスの 0.1% であった。

【0044】比較例 1。

ラテックスの合成。

1. 5% の tert-ブチルヒドロペルオキシドを使用し、界面活性剤を用いない乳乳化法により、組成比 75:25:6 の、スチレン/アクリル酸 n-ブチル/βCEA 共重合体を含む、ラテックス (CMC 28442-73) を合成した。

【0045】250 rpm に設定した攪拌器 (4 枚羽のスチール製プロペラ) を取り付け、ジャケットで覆った 2 リットルのガラス製フラスコ中で、519 g の脱イオン水、温度を 80℃ に上げて 30 分間脱気した。モノマー混合物 (40.5 g のスチレンと、13.5 g のアクリル酸 n-ブチルと、3.2 g のアクリル酸 2-カルボキシエチル (βCEA) と、7.12 g の 1-ドデカンチオール) と 251 g の脱イオン水とを、10,000 rpm で 6 分間、室温でホモジナイズし、モノマーエマルジョンを調製した。このモノマーエマルジョンから、種粒子用に 41 g を取ってフラスコに加え、400 rpm で 10 分間攪拌した。8.1 g の tert-ブチルヒドロペルオキシドを 40 g の脱イオン水に溶かして調製した開始剤溶液を、20 分以上かけて添加した。更に 20 分間攪拌を続け、種粒子を生成させた。残りのモノマーエマルジョンを、180 分以上かけてフラスコに加えた。モノマーを加え終えた際に、大量のラテックスの凝塊が見られた。この組成物を 80℃ で 120 分間加熱

し、放冷した。反応混合物を 45 μm 網目のフィルタでろ過したところ、ラテックスの 12% しか回収されなかった。反応の間、反応系には窒素気流を流し、脱酸素化した。

【0046】平均粒径 675 nm、固体含量 16% のラテックスが得られた。このラテックスの Mw は 31,000、中央 T_g は 53℃ であった。このラテックスは安定ではなく、沈降物があつた。このラテックスを 2 週間静置した後も沈降物が見られた。3120 G の力で 50 秒間遠心分離にかけたところ、沈降物の量はラテックスの 32% であった。

【0047】この比較例 1 と、実施例 1~4 との比較から、ラテックスを安定化して沈降物のないラテックスとする、親水性のイオン性末端基を形成することのできる、過硫酸アンモニウムなどの遊離基開始剤を用いることによって、界面活性剤を含まないラテックスの調製が可能であることが分かった。

【0048】実施例 5。

凝集剤としてホリ塩化アルミニウム (PAC) を用いる、凝集/合体 (A/C) 法による、界面活性剤を含まないラテックスからのトナー粒子の調製。A、PAC A/C 法による、6 μm のシアントナー粒子。

先の実施例 1 で生成した界面活性剤を含まないラテックスを用い、凝集/合体法で、粒度分布の狭い 6 μm の粒子を生成した。

【0049】ステンレススチール製ビーカーに 500 g の脱イオン水を入れ、5,000 rpm でホモジナイズしながら、300 g の実施例 1 のラテックス、CMC 28442-47 を加え、次に、8.7 g のシアン顔料分散液、BHD 6000 (サン・ケミカル (San Chemical) 製) を 110 g の脱イオン水で希釈して調製した顔料分散液を加えた。このホモジナイズしたラテックス/顔料混合物に、2.4 g の 0.02 N の HNO₃ で希釈した 2.4 g の 10% PAC 溶液を滴下して加え、フロキュレーションさせた。添加完了後、更に 2 分間ホモジナイズを続け、クリーム状の混合物とした。次にこのクリーム状混合物を 2 リットルのガラス製反応器に移し、52~53℃ に加熱して 350 rpm で攪拌した。加熱の間、粒子の成長を観察した。体積粒径が 6.42 (GSD=1.17) に達したら、2% の NaOH を加えてスラリーの pH を 7.5 に調整し、攪拌器の速度を 200 rpm に下げた。53℃ で 30 分間攪拌後、反応器内の温度を 95℃ に上げた。95℃ で 1 時間加熱後、スラリーの pH を 4.3 に調整し、更に 4 時間加熱を続けた。その後、反応器の内容物を放冷し、取り出した。

【0050】この方法で、ジャガイモ様の形状をした、GSD=1.20、6.3 μm のシアン粒子が得られた。この粒子を 3 回洗った。3 回目の洗浄後の洗浄水中

には、トナーからの、アルミニウム、銅、塩化物、フッ化物、硝酸塩、硫酸塩、ジオール類、グリコール類、アルキルアールアルコキシレート類などの残留化学物質はいずれも検出されなかった。残留化学物質の検出には、表面張力とpHの測定、液体クロマトグラフィ、ガスクロマトグラフィ、イオンクロマトグラフィ、質量分光法を用いた。トナー粒子の、60℃/20%RHにおける摩擦帯電（ブローオフ）は-46.5 $\mu\text{C/g}$ 、70℃/50%RHにおける摩擦帯電（ブローオフ）は-28.7 $\mu\text{C/g}$ 、80℃/80%RHにおける摩擦帯電（ブローオフ）は-21.1 $\mu\text{C/g}$ であった。

【0051】B. PAC A/C法による、7 μm のシアン粒子

先の実施例1で生成した界面活性剤を含まないラテックスを用い、凝集/合体法で、粒度分布の狭い7 μm の粒子を生成した。

【0052】ステンレススチール製ビーカーに500 gの脱イオン水を入れ、5,000 rpmでホモジナイズしながら、300 gの実施例1のラテックス、CMC 28442-47を加え、次に、8.7 gのシアン顔料分散液、BHD 6000（サン・ケミカル製）を110 gの脱イオン水で希釈して調製した顔料分散液を加えた。このホモジナイズしたラテックス/顔料混合物に、24 gの0.02NのHNO₃で希釈した2.6 gの10% PAC溶液を滴下して加え、フロキュレーションさせた。添加完了後、更に2分間ホモジナイズを続け、クリーム状の混合物とした。次にこのクリーム状混合物を2リットルのガラス製反応器に移し、54℃に加熱して350 rpmで攪拌した。加熱の間、粒子の成長を観察した。体積粒径が6.8（GSD=1.17）に達したら、2%のNaOHを加えてスラリーのpHを7.2に調整し、攪拌器の速度を200 rpmに下げた。54℃で30分間攪拌後、反応器内の温度を95℃に上げた。95℃で1時間加熱後、pHを4.5に調整し、更に1時間加熱を続けた。次に、pHを再度4.0に調整した。更に6時間加熱を続け、粒子を合体させた。その後、反応器の内容物を放冷し、取り出した。

【0053】この方法で、GSD=1.21、6.8 μm のシアン粒子が得られた。この粒子を3回洗った。3回目の洗浄後の洗浄水中には、トナーからの、アルミニウム、銅、塩化物、フッ化物、硝酸塩、硫酸塩、ジオール類、グリコール類、アルキルアールアルコキシレート類などの残留化学物質はいずれも検出されなかった。残留化学物質の検出には、表面張力とpHの測定、液体クロマトグラフィ、ガスクロマトグラフィ、イオンクロマトグラフィ、質量分光法を用いた。トナー粒子の、60℃/20%RHにおける摩擦帯電（ブローオフ）は-46.6 $\mu\text{C/g}$ 、70℃/50%RHにおける摩擦帯電（ブローオフ）は-26.5 $\mu\text{C/g}$ 、80℃/80%RHにおける摩擦帯電（ブローオフ）は-22.1 $\mu\text{C/g}$ であった。

C/gであった。

【0054】C. サニゾール/PAC A/C法による、7 μm のシアン粒子

先の実施例1で生成した界面活性剤を含まないラテックスを用い、凝集/合体法で、粒度分布の狭い7 μm の粒子を生成した。

【0055】ステンレススチール製ビーカーに600 gの脱イオン水を入れ、5,000 rpmでホモジナイズしながら、330 gの実施例1のラテックス、CMC 28442-47を加え、次に、9.7 gのシアン顔料分散液、BHD 6000（サン・ケミカル製）を57 gの脱イオン水で希釈して調製した顔料分散液を加えた。このホモジナイズしたラテックス/顔料混合物に、4 gの0.02NのHNO₃で希釈した1.13 gの10% PAC溶液を滴下して加え、次に1.13 gのサニゾール（6 gの脱イオン水で希釈）を加えてフロキュレーションさせた。添加完了後、更に2分間ホモジナイズを続け、粘りな混合物とした。次にこの粘りな混合物を2リットルのガラス製反応器に移し、50～52℃に加熱して600 rpmで攪拌した。加熱時間と共に徐々に粒子が成長した。体積粒径が6.5（GSD=1.24）に達したら、2%のNaOHを加えてスラリーのpHを5.7に調整し、攪拌器の速度を200 rpmに下げた。52℃で30分間攪拌後、反応器内の温度を95℃に上げた。95℃で1時間加熱後、スラリーのpHを4.3に調整し、更に4時間加熱を続けた。その後、反応器の内容物を放冷し、取り出した。

【0056】この方法で、GSD=1.24、7.0 μm のシアン粒子が得られた。この粒子を3回洗った。3回目の洗浄後の洗浄水中には、トナーからの、アルミニウム、銅、塩化物、フッ化物、硝酸塩、硫酸塩、ジオール類、グリコール類、アルキルアールアルコキシレート類などの残留化学物質はいずれも検出されなかった。残留化学物質の検出には、表面張力とpHの測定、液体クロマトグラフィ、ガスクロマトグラフィ、イオンクロマトグラフィ、質量分光法を用いた。トナー粒子の、60℃/20%RHにおける摩擦帯電（ブローオフ）は-43.7 $\mu\text{C/g}$ 、70℃/50%RHにおける摩擦帯電（ブローオフ）は-28.8 $\mu\text{C/g}$ 、80℃/80%RHにおける摩擦帯電（ブローオフ）は-13.5 $\mu\text{C/g}$ であった。

【0057】比較例2.

凝集剤としてポリ塩化アルミニウム（PAC）を用い、凝集/合体法による。界面活性剤を含むラテックスからのトナー粒子の調製。

A. 界面活性剤を用いたラテックスの合成
1. 5%の過硫酸アンモニウム開始剤を用いて、乳化重合法により、組成比75:25:6%の、スチレン/アクリル酸n-ブチル/βCEA共重合体を含む、ラテックス（CMC 28442-48）を合成した。この方法

では、界面活性剤として、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムとポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルも用いた。

【0058】250 rpmに設定した攪拌器（4枚羽のスチール製プロペラ）を取り付け、ジャケットで覆った2リットルのガラス製フラスコ中で、4.2 gのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムアニオン界面活性剤（アルドリッチ（Aldrich）製）と、3.0 gのポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル非イオン性界面活性剤、アンタロックス（ANTAROX）CA-897（活性70%、ローディア（Rhodia）製）と、519 gの脱イオン水を含む水溶液を、温度を80℃に上げて30分間脱気した。モノマー混合物（405 gのスチレンと、135 gのアクリル酸n-ブチルと、32.4 gのアクリル酸2-カルボキシエチル（ β CEA）と、7.12 gの1-ドデカンチオール）を、水溶液（2.1 gのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムと、1.5 gのアンタロックスCA-897と、251 gの脱イオン水）と、10,000 rpmで6分間、室温でホモジナイズし、モノマーエマルジョンを調製した。このモノマーエマルジョンから、種粒子用に42 gを取ってフラスコに加え、400 rpmで10分間攪拌した。8.1 gの過硫酸アンモニウムを40 gの脱イオン水に溶かして調製した開始剤溶液を、20分以上かけてフラスコに加えた。モノマー添加後、この組成物を80℃で120分間加熱し、放冷した。反応の間、反応系には窒素気流を流し、脱酸素化した。

【0059】平均粒径225 nm、固体含量42%のラテックスが得られた。このラテックスのMwは29,000、中央T_gは54℃であった。このラテックスは非常に安定で、殆ど沈降物がなかった。このラテックスを2週間静置した後も沈降物は見られなかった。3120 Gの力で50秒間遠心分離にかけたところ、沈降物の量はラテックスの0.3%であった。

【0060】B. PAC A/C法による、6 μ mのシアントナー粒子

この比較例で生成した界面活性剤を含むラテックスを用い、凝集/合体法で、粒度分布の狭い6 μ mの粒子を生

成した。

【0061】ステンレススチール製ビーカーに500 gの脱イオン水を入れ、5,000 rpmでホモジナイズしながら、300 gのラテックス、CMC 28442-48を加え、次に、8.7 gのシアン顔料分散液、BH D 6000（サン・ケミカル製）を110 gの脱イオン水で希釈して調製した顔料分散液を加えた。このホモジナイズしたラテックス/顔料混合物に、24 gの0.02NのHNO₃で希釈した2.4 gの10%PAC溶液を滴下して加え、フロキュレーションさせた。添加完了後、更に2分間ホモジナイズを続け、クリーム状の混合物とした。次にこのクリーム状混合物を2リットルのガラス製反応器に移し、52~53℃に加熱して350 rpmで攪拌した。加熱の間、粒子の成長を観察した。体積粒径が6.32（GSD=1.18）に達したら、2%のNaOHを加えてスラリーのpHを7.5に調整し、攪拌器の速度を200 rpmに下げた。53℃で30分間攪拌後、反応器内の温度を95℃に上げた。95℃で1時間加熱後、スラリーのpHを4.3に調整し、更に4時間加熱を続けた。その後、反応器の内容物を放冷し、取り出した。

【0062】この方法で、ジャガイモ様の形状をした、GSD=1.21、6.5 μ mのシアン粒子が得られた。この粒子を3回洗った。3回目の洗浄後の洗浄水中には、トナーからのアルミニウム、銅、塩化物、フッ化物、硝酸塩、硫酸塩、ジオール類、グリコール類、アルキルアリアルコキシシートの類などの残留化学物質が、トナー1 g当たり0.5~2 mg検出された。残留化学物質の検出には、表面張力とpHの測定、液体クロマトグラフィ、ガスクロマトグラフィ、イオンクロマトグラフィ、質量分光法を用いた。トナー粒子の、60℃/20%RHにおける摩擦帯電（ブローオフ）は-19.4 μ C/g、70℃/50%RHにおける摩擦帯電（ブローオフ）は-10.6 μ C/g、80℃/80%RHにおける摩擦帯電（ブローオフ）は-4.5 μ C/gであった。

【0063】この比較例2に比べ、実施例5のトナー粒子では、界面活性剤を含まないラテックスを用いてトナー粒子を調製すると、摩擦帯電値が著しく向上することが分かった。

フロントページの続き

(72)発明者 グラザイナ イー クミエチックローリ
ノウィッツ
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 フェア
ポート コロニアル サークル 41

(72)発明者 アラン ケー チャン
カナダ オンタリオ州 オークビル バリ
ー ブルック ドライブ 1137